

氏名 村 上 靖 夫

学 位 の 種 類 工 学 博 士

学 位 授 与 番 号 博乙第 2052 号

学 位 授 与 の 日 付 平成元年 9 月 30 日

学 位 授 与 の 要 件 博士の学位論文提出者

(学位規則第 5 条第 2 項該当)

学 位 論 文 題 目 **Studies on Carbon-Homologation of Nitroalkylbenzenes and their Applications to Indole Synthesis**
 ニトロトルエン誘導体の側鎖増炭反応及びインドール誘導体の合成に関する研究

論 文 審 査 委 員 教授 鳥居 滋 教授 宇高正徳 教授 宇根山健治
 教授 森分俊夫 教授 大和正利

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

ニトロトルエン類は、主に、染料、農薬、及び医薬等の分野で工業基材として汎用されている。しかし、トルエンのニトロ化体（異性体比率，オルト／パラ：63／35）では、パラ体の需要が非常に多い。また、オルト体は、余剰物としてある。著者は、*o*-ニトロトルエンの新しい用途を開拓する観点から、*o*-ニトロトルエン類から、有用なインドール類への変換に注目し、これに関する基礎及び応用研究を行った。この研究の主眼は、従って、*o*-ニトロトルエン側鎖の増炭をいかに簡便、且つ効率よく行うかに置かれている。著者は、ニトロトルエン類とパラホルムアルデヒドとの混合系の電解還元で、新しいタイプの塩基触媒が発生すること、並びにこの塩基触媒が、目的とする側鎖の増炭反応にきわめて有効であることを見出した。その結果、従来法に比べ、側鎖の増炭反応の変換率及び選択率は大幅に向上した。また、得られた側鎖増炭体から有用なインドール類への変換についても併せて検討し、目的物質の簡便な合成法を確立した。本論文は、前半では上述の電解還元系塩基触媒反応の特徴とその適用範囲を、後半では本法を活用したインドール関連化合物の新規な合成法についてまとめたものである。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

ニトロトルエン類は、染料、農薬、及び医薬等の分野で工業素材として汎用されてい

る。しかし、トルエンのニトロ化体（異性体比率，オルト／パラ：63／35）では，パラ体の需要が非常に多く，オルト体は，余剰物としてある。著者は，オルトニトロトルエンの新しい用途を開拓する観点から，オルトニトロトルエン類から，有用なインドール類への変換に注目し，これに関する基礎，応用研究を展開し，意義深い成果を得ている。業績の要点を列挙すれば次のようになる。

- (1) オルトニトロトルエン／パラホルムアルデヒド／テトラエチルアンモニウム パラトルエンスルホナート／ジメチルホルムアミド（白金電極）の電解系で発生する電解塩基が，ニトロトルエンの側鎖メチル基のヒドロキシメチル化に優れた触媒作用を示すことを見だし，ニトロトルエンの側鎖増炭体を収率良く選択的に得ることに成功している。
- (2) オルトニトロトルエンの側鎖増炭体から電解反応を駆使することにより，汎用性の高い合成中間体である 3-ヒドロキシメチル及び，3-ホルミルインドールを効率よく得ることに成功している。
- (3) 電解法及び選択的酸加水分解を適用する新手法を考案し，ジニトロトルエン製造で副生する 2,6-ジニトロトルエンから，インドールアルカロイドの合成中間体である 4-ヒドロキシ-及び 4-アミノインドールを合成する簡便な合成法を確立している。
- (4) ニトロトルエンの側鎖増炭体からインドール関連化合物の汎用合成中間体である 2-(2-ニトロフェニル)プロペナールの直接合成に成功した。またこの中間体からトリプトファンへの変換にも成功している。

要するに本論文に収められた諸研究は，オルトニトロトルエンの高選択的側鎖増炭に関する新手法の開発，及び側鎖増炭体から様々な有用なインドール関連化合物の実用的且つ汎用的な合成法の確立に貴重な貢献をもたらしたものである。これらの成果は学術上，実用上寄与するところが少なくないので，本論文を工学博士の学位論文として価値あるものと認める。